

PCT/JP00/05508

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

17.08.00

4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 8月17日

05 OCT 2000

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第230930号

WIPO

PCT

出 願 人  
Applicant(s):

日立化成工業株式会社

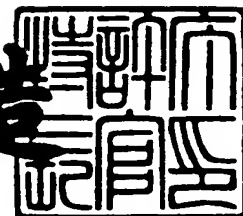
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3075940

【書類名】 特許願  
【整理番号】 11300680  
【提出日】 平成11年 8月17日

---

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304  
【発明の名称】 金属用研磨液及び基板の研磨法  
【請求項の数】 16  
【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 倉田 靖

---

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 上方 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 内田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

---

【氏名】 寺崎 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 五十嵐 明子

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属用研磨液及び基板の研磨法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含む有する研磨液であり、pHが3以下であり、かつ酸化剤の濃度が0.01～3重量%であることを特徴とする金属用研磨液。

【請求項 2】 水溶性高分子をさらに含有する請求項 1 に記載の金属用研磨液。

【請求項 3】 上記酸化剤の濃度が0.01～1.5重量%であることを特徴とする請求項 2 に記載の金属用研磨液。

【請求項 4】 上記酸が、有機酸である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 5】 酸が、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも1種である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 6】 保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール（BTA）及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 7】 導体の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水より選ばれた少なくとも1種である請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 8】 金属用研磨液に、さらに砥粒を添加する請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 9】 砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素より選ばれた少なくとも1種である請求項 8 に記載の金属用研磨液。

【請求項 10】 砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである請求項 9 に記載の金属用研磨液。

【請求項 1 1】 導体が、銅及び銅合金のバリア層である請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 1 2】 上記バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である請求項 1 1 に記載の金属用研磨液。

【請求項 1 3】 水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアミド酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 ないし請求項 1 2 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 1 4】 タンタル、窒化タンタルと銅（銅合金を含む）の研磨速度比（ $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ ）が 1 よりも大きく、かつタンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比（ $Ta/SiO_2$ 、 $TaN/SiO_2$ ）が 1 0 より大きいことを特徴とする（請求項 1 ないし請求項 1 3 のいずれかに記載の）金属用研磨液。

【請求項 1 5】 請求項 1 ないし請求項 1 4 のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金及びその他のタンタル化合物からなるバリア層を研磨する研磨方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 ないし請求項 1 4 のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて、銅及び銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する研磨方法。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及び研磨方法に関する。

## 【0 0 0 2】

### 【従来の技術】

近年、半導体集積回路（以下 L S I と記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下 C M P と記す）法もその一つであり、L S I 製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である

。この技術は、例えば米国特許第 4, 9 4 4, 8 3 6 号公報に開示されている。

【 0 0 0 3 】

また、最近は L S I を高性能化するために、配線材料として銅及び銅合金の利用が試みられている。しかし、銅及び銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅或いは銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅或いは銅合金薄膜を CMP により除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平 2 - 2 7 8 8 2 2 号公報に開示されている。

【 0 0 0 4 】

銅及び銅合金等の金属 CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

CMP に用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなり、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMP の進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第 1 3 8 巻 1 1 号（1 9 9 1 年発行）の 3 4 6 0 ～ 3 4 6 4 頁に開示されている。

【 0 0 0 5 】

CMP による研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解（以下エッチングと記す）させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加により CMP による研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチング（溶解）されて

金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下ディッシングと記す）が発生し、平坦化効果が損なわれる。

#### 【0006】

これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解を防止するものである。この保護膜は固体砥粒により容易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。

銅及び銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤としてBTAを含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

#### 【0007】

銅及び銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるディッシングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHをpKa-0.5よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2,819,196号に記載されている。

#### 【0008】

一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これら

のバリア層導体は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅及び銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分な研磨速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

## 【0009】

第2工程であるバリア層のCMPでは、銅及び銅合金埋め込み配線部のディッシングを防止する必要がある、銅或いは銅合金の研磨速度及びエッチング速度を抑制するために、研磨液のpHを小さくすることはマイナス効果であると考えられていた。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅及び銅合金ほど容易ではない。そこで、砥粒の硬度を上げた場合には、銅或いは銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、砥粒の粒子濃度を高くした場合には、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなってしまいシニングが発生するという問題があった。

本発明は、バリア層導体として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨が、低pH領域かつ低酸化剤濃度領域で容易に進行することを見出したことにより、銅及び銅合金配線のディッシング、シニング及び研磨キズ発生を抑制し、低砥粒濃度においてバリア層の高い研磨速度を実現し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の金属用研磨液は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含む研磨液であり、pHが3以下であり、かつ酸化剤の濃度が0.01～3重量%であることを特徴とする。

金属用研磨液にはさらに水溶性高分子を含むことができ、その場合の酸化剤の



濃度は、0.01～1.5重量%であることが好ましい。

水溶性高分子は、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアミド酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

酸は、有機酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも1種であることがより好ましい。

導体の酸化剤は、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

保護膜形成剤は、従来から広く用いられてきたベンゾトリアゾール(BTA)およびその誘導体から選ばれた少なくとも一種(BTA類)であると好ましい。

金属用研磨液は、砥粒を含有してもよい。砥粒は、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであることがより好ましい。

導体は、銅及び銅合金のバリア層であり、バリア層は、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物であると好ましい。

本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金及びその他のタンタル化合物からなるバリア層を研磨する研磨方法である。

本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて、銅及び銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する研磨方法である。

本発明の金属用研磨液は、タンタル、窒化タンタルと銅(銅合金を含む)の研磨速度比( $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ )が1よりも大きく、かつタンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比( $Ta/SiO_2$ 、 $TaN/SiO_2$ )が10より大きいことが好ましい。

本発明では、研磨液を低pH領域かつ低酸化剤濃度領域にすることにより、銅及び銅合金配線のディッシングとシニング及び研磨キズ発生を抑制し、低砥粒濃度においてバリア層の高い研磨速度を実現する金属用研磨液とそれを用いた研磨方法を提供する。

バリア層を研磨する方法として、砥粒の硬度を上げた場合には、銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、砥粒の粒子濃度を高くした場合には、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなりシニングが発生してしまうという問題があった。

本発明者らは、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨が低 pH 領域かつ低酸化剤濃度領域で容易に進行することを見出した。しかもこのような金属用研磨液を用いた場合は、酸化剤濃度が十分低い領域であるために、一般に低 pH 領域で問題になる銅及び銅合金のエッチング速度の増加による配線のディッシングも問題とならないことがわかった。

#### 【0 0 1 2】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、表面に二酸化シリコンの凹部を有する基体上にバリア層及び銅或いは銅合金を含む金属膜を形成・充填する。この基体をまず銅或いは銅合金／バリア層の研磨速度比が十分大きい銅及び銅合金用の研磨液を用いて CMP すると、基体の凸部のバリア層が表面に露出し、凹部に銅或いは銅合金膜が残された所望の導体パターンが得られる。

本発明の金属用研磨液は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含む研磨液であり、pH が 3 以下であり、かつ酸化剤の濃度が 0.01～3 重量%になるように調整する。必要に応じて、水溶性高分子、砥粒を添加してもよい。

本発明における金属用研磨液の pH は、3 を超えて大きいとタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が小さくなる。pH は酸の添加量により調整することができる。またアンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。

#### 【0 0 1 3】

一方、本発明における金属用研磨液は、酸化剤の濃度が 0.15 重量%付近でタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度

が極大になる。酸化剤によりタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層が形成され、高い研磨速度が得られる。一般にpHが3より小さい場合には、銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きく、保護膜形成剤でのエッチング抑制は困難である。しかし、本発明では、酸化剤の濃度が十分低いため、保護膜形成剤によるエッチング抑制が可能である。酸化剤の濃度が3重量%を超えてより大きいと、銅及び銅合金のエッチング速度が大きくなりディッシング等が発生し易くなるだけでなく、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるために研磨速度が低下する。酸化剤の濃度が0.01重量%未満であると、酸化層が充分形成されないために研磨速度が小さくなり、タンタル膜の剥離等が発生することもある。

## 【0014】

本発明における金属用研磨液の酸化剤は、水溶性高分子を含有する場合には、濃度が0.01～1.5重量%であると好ましい。水溶性高分子は、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物、或いはその酸化膜表面に吸着するために、高い研磨速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタル膜や窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタル膜や窒化チタン等の窒化化合物膜の研磨速度が小さくなる。一方、水溶性高分子は、金属の表面保護膜形成効果を持ち、ディッシングやシニング等の平坦化特性を向上させる。

## 【0015】

本発明における導体の酸化剤としては、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない

## 【0016】

本発明における酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びこれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中では、実用的なCMP研磨速度が得られるという点でマロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸が好ましい。

## 【0017】

本発明における保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール(BTA)、BTA誘導体、例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの(トリルトリアゾール)もしくはカルボキシ基等で置換したもの(ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、そのメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステル)、又はナフトトリアゾール、ナフトトリアゾール誘導体及びこれらを含む混合物の中から選ばれる。

## 【0018】

本発明における水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適であることが分かった。ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド等のカルボキシ基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーおよびその塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマー、ポリアミド酸およびその塩が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。

基体がガラス基板等である場合はその限りではない。これらの水溶性高分子を添加することにより、保護膜形成剤によるエッチング抑止効果によりディシング特性を向上させることができる。

#### 【0019】

本発明の金属用研磨液には、砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

#### 【0020】

本発明を適用する導体膜としては、銅及び銅合金のバリア層であり、バリア層が、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物であると好ましい。

#### 【0021】

本発明における酸の配合量は、酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001～0.05molとすることが好ましく、0.001mol～0.01molとすることがより好ましい。この配合量が0.05molを超えると、銅合金のエッチングが増加する傾向がある。

#### 【0022】

本発明における保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001mol～0.01molとすることが好ましく、0.0005mol～0.005molとすることがより好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、銅合金のエッチングが増加する傾向があり、0.01molを超えても効果に変わりがない。

## 【0023】

本発明では水溶性高分子を添加することもできる。水溶性高分子の配合量は、酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.

001~0.5重量%とすることが好ましく、0.01~0.2重量%とすることがより好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり、0.5重量%を超えると、CMPによる研磨速度が低下する傾向がある。

## 【0024】

本発明では砥粒を含有することもできる。砥粒の添加量は全重量に対して0.01重量%から10重量%であることが好ましく、0.05重量%から5重量%の範囲であることがより好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含まない場合の研磨速度と有意差がなく、10重量%を超えるとCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加は見られない。

## 【0025】

本発明の金属用研磨液は、タンタル、窒化タンタルと銅（銅合金を含む）の研磨速度比（ $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ ）が1よりも大きく、かつタンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比（ $Ta/SiO_2$ 、 $TaN/SiO_2$ ）が10より大きいことを特徴とする。前述したように、本発明における金属用研磨液のpHを3より小さくし、低酸化剤濃度とすることにより（酸化剤の濃度が0.15重量%付近で）、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が極大になること、pHが3より小さいと銅及び銅合金膜のエッチング速度が大きくなるが、酸化剤濃度が十分に低いため保護膜形成剤での抑制が可能であること、二酸化シリコンの研磨速度が小さくなる平均粒径20nmのコロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどの砥粒を用いて、タンタル、窒化タンタルと銅（銅合金を含む）の研磨速度比（ $Ta/Cu$ 、 $TaN/Cu$ ）が1よりも大きく、かつタンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比（ $Ta/SiO_2$ 、 $TaN/SiO_2$ ）が10より大きくすることができる。

## 【0026】

本発明の研磨方法は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、かつ酸化剤の濃度が0.1～3重量%である金属用研磨液を用いて銅及び銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する。また、本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて、銅及び銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する。その方法は、従来の技術に記載したように、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回すなど研磨定盤と基体を相対運動させ、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

## 【0027】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

## 【0028】

（実施例1～7）及び（比較例1、2）

（研磨液の作製方法）

酸 0.4重量部、水溶性高分子 0.05重量部、保護膜形成剤としてBTA 0.2重量部に水98.85重量部を加えて溶解し、過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）を0.5～30重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。砥粒を添加する場合には、テトラエトキシシランのアンモニア溶液中での加水分解により作製した平均粒径20nmのコロイダルシリカを1重量部添加し、水を97.85重量部とした。使用した酸のpKaは、リンゴ酸が3.4及びグリコール酸が3.7である。

実施例1～7、比較例1、2では表1に記した酸、水溶性高分子を用いた上記金属用研磨液を用いてCMPした。比較例2では、アンモニア水によりpHを調整した。

【0029】

(研磨条件)

基体：厚さ 200 nm のタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ 100 nm の窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ 1  $\mu$  m の二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ 1  $\mu$  m の銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：250 gf/cm<sup>2</sup>

基体と研磨定盤との相対速度：18 m/分

【0030】

(研磨品評価項目)

CMP による研磨速度：膜の CMP 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した研磨液への浸漬前後の銅膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ 0.5  $\mu$  m の溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ 50 nm の窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を基体として用いて 2 段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅 100  $\mu$  m、絶縁膜部幅 100  $\mu$  m が交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の 1 段目研磨液としては、窒化タンタルに対する銅の研磨速度比が十分大きい銅及び銅合金用の研磨液を

使用して研磨した。1 段研磨後に、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、50 nm になるように基体サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで 2 段研磨した。

シニング量：上記ディッシング量評価用基体に形成された配線金属部幅 45  $\mu$  m、絶縁膜部幅 5  $\mu$  m が交互に並んだ総幅 2.5 mm のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。1 段研磨後に



、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したシニング量が、20 nmになるように基体サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。

実施例1～7、比較例1、2における、CMPによる研磨速度、エッチング速度は表1に示すようであり、ディッシング量及びシニング量は表2に示すようであった。

【0031】

【表1】

項目	酸	過酸化水素濃度 (wt%)	pH	砥粒	水溶性高分子	CMP研磨速度 (nm/分)			Cu イッ チング速度 (nm/分)
						タンタル	窒化タンタル	二酸化シリコン	
実施例1	ク・リコ ール酸	0.15	2.58	なし	なし	4.0	5.0	0	0.5
実施例2	リンコ・ 酸	0.15	2.50	コロイタ ルシリカ	なし	36.2	54.7	0.8	0.8
実施例3	リンコ・ 酸	1.5	2.49	コロイタ ルシリカ	なし	24.9	44.9	1.3	3.2
実施例4	リンコ・ 酸	0.15	2.80	コロイタ ルシリカ	ホ・リアクリ ル酸アンモ ニウム	34.9	24.9	1.2	0.3
実施例5	ク・リコ ール酸	0.15	2.58	コロイタ ルシリカ	なし	33.0	61.5	1.3	0.7
実施例6	ク・リコ ール酸	0.15	2.95	コロイタ ルシリカ	ホ・リアクリ ル酸アンモ ニウム	20.0	25.0	1.3	0.6
実施例7	リンコ・ 酸	1.8	2.76	コロイタ ルシリカ	ホ・リアクリ ル酸アンモ ニウム	1.1	5.5	1.7	0.4
比較例1	リンコ・ 酸	3.3	2.45	コロイタ ルシリカ	なし	10.5	17.3	1.2	6.7
比較例2	リンコ・ 酸	0.15	3.25	コロイタ ルシリカ	なし	2.0	3.0	0.7	0.1

【 0 0 3 2 】

【表 2】

	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6	実 施 例 7	比 較 例 1	比 較 例 2
ディ シ ン グ 量 (nm)	40	55	70	45	55	45	65	100	55
シ ニ ン グ 量 (nm)	20	30	35	30	35	30	70	55	70

【 0 0 3 3 】

酸化剤の濃度が3重量%を超える比較例1では、銅のエッチング速度が大きくなり、ディッシング量、シニング量が大きく好ましくない。一方、酸化剤の濃度が3重量%以下であるが、pHが3を超える比較例2は、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が小さくなり、シニング量が大きくなり好ましくない。本発明の酸化剤濃度が0.01～3重量%でpHが3以下の実施例1～7は、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が大きく、ディッシング量、シニング量が小さく好ましい。但し、実施例7の水溶性高分子を用いた場合は、酸化剤の濃度が、0.01～1.5重量%が好ましく、それより多い、1.8重量%では、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が小さくなる傾向にあり、シニング量が大きくなるが、水溶性高分子を用い、酸化剤の濃度が、0.01～1.5重量%の範囲にある、実施例4、6では、ディッシング量、シニング量が小さく良好である。

【 0 0 3 4 】

## 【発明の効果】

本発明の金属用研磨液は、pHが3よりも小さく、かつ水溶性高分子を含有しない場合には酸化剤の濃度を0.01～3重量%、また水溶性高分子を含有する場合には酸化剤の濃度を0.01～1.5重量%にすることにより、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨を可能にし、かつ銅合金配線のディッシングとシニング及び研磨キズ発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅及び銅合金のバリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の高速研磨を可能にし、低砥粒濃度で研磨キズがなく、シニングの少ない信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供する。

【解決手段】 研磨液のpHが3以下であり、導体の酸化剤の濃度が0.01～3重量%である金属用研磨液を使用する。また、ディッシングやシニング等の平坦化特性を向上させるために、金属用研磨液に水溶性高分子を添加した場合には、酸化剤の濃度が0.01～1.5重量%である金属用研磨液を使用する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名 日立化成工業株式会社